

CARACTERIZACIÓN DE LA INTERFACE FIBRA DE CARBÓN/RESINA EPÓXICA.

Moreno-Chulim M¹, Valadez-González A^{1*}, Herrera-Franco P¹, Cauich-Cupul J¹.

^{1*} Centro de Investigación Científica de Yucatán A.C. Unidad de Materiales. Calle 43 # 130 Chuburná de Hidalgo. C.P. 97200. Mérida, Yucatán, México. avaladez@cicy.mx

Se estudio la interface fibra/matriz con diferentes niveles de adhesión interfacial en el sistema fibra de carbón/resina epóxica. Las fibras tratadas con ácido nítrico fueron modificadas con diferentes tratamientos químicos: (i) un agente de acoplamiento silano que no es capaz de interaccionar covalentemente con la resina epóxica (Tris (2metoxietoxi)vinil silano, Silano A-172);(ii) con un agente de acoplamiento del tipo isocianato que en principio puede reaccionar con la resina epóxica (3-Isoprofenil- α,α' -dimetilbenzil isocianato, TMI; y (iii) las FC oxidadas fueron sometidas a una acetilación. Los tratamientos con ácido nítrico, acetilación y TMI presentaron una mayor adhesión interfacial comparada con los tratamientos realizados con el silano. Se determinó que el tipo de adhesión que predomina fuertemente en el compuesto fibra oxidada/resina epóxica es la adhesión mecánica y en mucho menor grado la química. En el caso del compuesto FCHNO₃ con TMI y acetilada la contribución de la componente química se incrementa.

INTRODUCCIÓN

Los compuestos de fibra de carbón/resina epóxica se emplean en diferentes aplicaciones como las espaciales, estructurales, deportivas y en la industria automotriz. Un aspecto primordial para aprovechar las ventajas que proporcionan los compuestos fibro-reforzados es la naturaleza de la adherencia entre la fibra y la matriz. Por otra parte las fibras son en su mayoría inactivas después de la carbonización y se requiere de tratamientos superficiales adecuados para mejorar la adhesión fibra/matriz. Estos tratamientos son propiedad de los fabricantes de las fibras y se emplean en ellos mezclas complejas de agentes de acoplamiento y recubrimientos para proteger las fibras durante su manejo. Diversos estudios realizados por Hoire [1] y Bahl [2] mencionan que el tratamiento con ácido nítrico de las fibras de carbón incrementan su área interfacial y la concentración de grupos carboxílicos dando como resultado un mejoramiento en adherencia fibra-resina.

En trabajos anteriores, Cauich-Cupul [3] determinó que el compuesto fibra de carbón tratada con ácido nítrico y silano Z6040/resina epóxica presentaron una mayor resistencia interfacial fibra/matriz al ser sumergidas en agua comparadas con las fibras nativas. Sin embargo dicho autores no establecen con claridad si el aumento en la resistencia es debido a la componente mecánica o química de la adhesión. El objetivo de este trabajo fue estudiar la interface fibra-matriz con diferentes niveles de adhesión.

PARTE EXPERIMENTAL

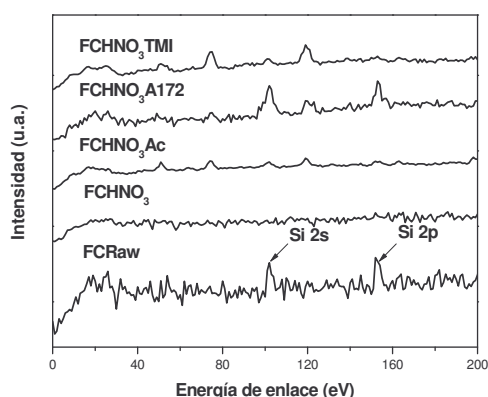
En este trabajo se estudió la influencia de diferentes tratamientos químicos en las propiedades interfaciales de un sistema fibra de carbón/resina epóxica. Se utilizaron fibras de carbón IM7 de Hexcel Co. y una resina epóxica Epon 828 de Shell Co. Las fibras fueron tratadas con ácido nítrico durante 6 horas a 100° C, posteriormente fueron lavadas con agua destilada, durante 1 h y secadas a 120° C. El tratamiento con el silano A-172(Tris (2metoxietoxi) vinil silano) al 5% p/v, se realizó de acuerdo al procedimiento reportado por

Valadez *et al* [4]. En el tratamiento con el 3-Isoprofenil- α,α' -dimetilbenzil isocianato (TMI), la fibra fue colocada en un reactor con 400 ml de THF y flujo de N_2 , se agregó el TMI al 5% p/v con respecto al THF y se dejó reaccionar 1 h a 80°C, después se adicionó el dibutiltin dilaurato al 0.5% con respecto al TMI y se dejó reaccionar 1 h, posteriormente la fibra fue secada y sometida a una extracción con THF durante 24 h. En el proceso de acetilación la fibra tratada con ácido nítrico ($FCHNO_3$) fue colocada en un reactor con 200 ml de anhídrido acético y se dejó reaccionar 3 h a 120° C, después la fibra fue retirada y colocada en un recipiente con 200 ml de acetona y remojadas durante 3 h para remover el exceso de anhídrido acético y fueron secadas. Para la obtención de las probetas, la fibra fue colocada en un molde de silicón de ocho cavidades y se le agregó la resina epóxica que fue preparada con 14.5 partes del agente de curado metafeniléndiamina (MPDA) por cada 100 partes de la resina (p/p) y se sometió a curado de 2 h a 75° C y 2 h a 175° C y se dejó enfriar dentro de la estufa 12 h. La dimensión de la probeta fue de 63 x 3.95 x 1.61 mm.

El análisis XPS fue realizado en un equipo PHI 560/ESCA-SAM, marca Perkin Elmer. La fuente de rayos X utilizada fue de $AlK\alpha$ con 1486.6 eV. Los espectros de Infrarrojo fueron obtenidos en el Espectrofotómetro de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR) marca Protégé utilizando la celda fotoacústica. Las condiciones fueron: 60 barridos, resolución de 4 cm^{-1} y una velocidad de 0.15 cm/s. La determinación de la adhesión interfacial fue realizada en un equipo Minimat, equipado con una celda de carga de 1000 N, con una velocidad de cabezal de 0.02 mm/min.

RESULTADOS Y DISCUSIONES

En la Fig. 1 se presenta los picos de emisión XPS en la zona de 0 a 200 eV, se observa que la fibra nativa (FCRaw) y $FCHNO_{3A172}$ presentan 2 picos de emisión correspondientes a las energías de enlace Si_{2s} (150-155 eV) y Si_{2p} (99-104eV) [3]. La presencia de estos picos en la superficie de la FCRaw es debido a que la fibra recibe un tratamiento superficial al momento de su fabricación y en el caso de $FCHNO_{3A172}$ indica que la silanización se llevó a cabo de manera satisfactoria. Así mismo, se puede observar que las fibras que fueron tratadas con el ácido nítrico no presentan esta emisión.



MUESTRA	Área bajo la curva	
	C vs. O	O vs. N
FCRaw	10.21	0.92
$FCHNO_3$	6.41	1.21
$FCHNO_{3Ac}$	4.85	3.07
$FCHNO_{3A172}$	3.33	2.15
$FCHNO_{3TMI}$	4.26	1.35

Figura 1. Espectros de XPS en la zona de 0 a 200 eV. Tabla 1. Área bajo la curva de los espectros XPS

En la Fig. 2 se muestran los picos de emisión del carbono, nitrógeno y oxígeno en la zona de 200 a 600 eV. Se observa que la fibra de carbono tratada con el ácido nítrico presenta intensidades parecidas de nitrógeno y oxígeno, sin embargo al someterlas a los diferentes tratamientos químicos con el silano A-172, TMI y la acetilación la intensidad del pico de oxígeno con respecto al nitrógeno y al carbono se ve incrementada. Para determinar de forma precisa el incremento de éstos, se realizó la medición del área bajo la curva. En la tabla 1 se muestra que la relación de C vs. O es de un 10.21 para FCRaw y al darle el tratamiento oxidativo FCHNO_3 presenta un decremento del 42% debido a que con este tratamiento se promovió la formación de grupos hidroxílicos, carbonilos, hidroxifenólicos y quinonas sobre la superficie de la fibra de carbono[5]. La fibra $\text{FCHNO}_{3\text{A172}}$ muestra un decremento del 67%, debido a la presencia de los grupos hidroxilos que forman parte de la estructura del silano; En el caso de $\text{FCHNO}_{3\text{TMI}}$, se observó la adición de grupos isocianatos durante la reacción, por lo tanto incrementó la cantidad de oxígeno en el sistema, dando como resultado el aumento del 58% de la relación C vs. O. En el caso de $\text{FCHNO}_{3\text{Ac}}$ este fue del 53% debido a que se van agregando grupos acetato dentro de la estructura de la fibra. Las mismas tendencias son observadas en la relación O vs. N, en la cuál la relación del nitrógeno que se encuentra en la estructura original de la FC va decreciendo conforme se van adicionando el oxígeno en la estructura de la FC.

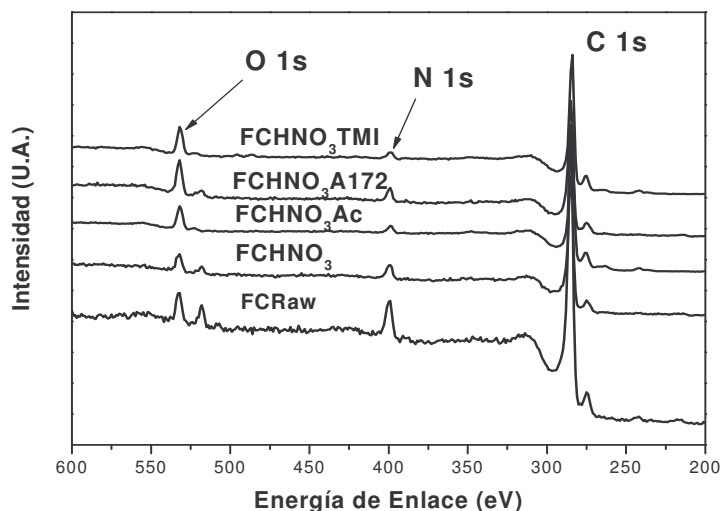


Figura 2. Espectros XPS en la zona de 0-600 eV de la FCRaw, FC tratada con ácido nítrico (FCHNO_3), FC tratada con ácido nítrico y acetilada ($\text{FCHNO}_{3\text{Ac}}$), FC tratada con ácido nítrico y silano A-172 ($\text{FCHNO}_{3\text{A172}}$), FC tratada con ácido nítrico e isocianato TMI ($\text{FCHNO}_{3\text{TMI}}$)

Para corroborar que se llevaron a cabo los diferentes tratamientos químicos, se realizaron pruebas de IR y en la tabla 2 se presentan las absorciones y tipo de enlaces encontrados. La fibra tratada con el silano presentó absorciones de los enlaces Si-O-Si, Si-O-C los cuales indican la presencia de polisiloxanos depositados en la superficie y a la aparición de una reacción de condensación entre el silano y la fibra; la presencia del enlace

Si-OH revela silano hidrolizado residual [4]. La fibra oxidada mostró la presencia de hidroperóxidos, los cuales al ser sometida la fibra a un proceso de acetilación FCHNO_{3Ac} desaparecieron, dando paso a la aparición de enlaces -CH₃ del grupo acetato. La FCHNO_{3TMI} presentó enlaces isocianato y enlaces de tipo amida formados al reaccionar el grupo isocianato con el grupo carboxílico ó alcohólico de la superficie [6].

MUESTRA	Aparición de picos de absorción (nm ⁻¹)	Asignación de enlaces
FCHNO ₃	3400 cm ⁻¹ y 3410 cm ⁻¹	Hidroperóxidos
FCHNO _{3Ac}	2927 cm ⁻¹ y 2908 cm ⁻¹	Acetatos
FCHNO _{3A172}	904, 895 1004, 1044	Si-OH Si-O-Si y/o Si-O-C
FCHNO _{3TMI}	3497 2360	Amidas Isocianatos

Tabla 2. Absorciones identificadas por FTIR de la fibra de carbón sometida a diferentes tratamientos químicos

En la tabla 3 se presentan los valores de longitud crítica y del esfuerzo cortante interfacial para los diferentes tratamientos químicos.

MUESTRA	Longitud crítica (Lc) (mm)	Esfuerzo Cortante Interfacial (τ) (MPa)
FC _{Mec}	0.237	53.5
FCHNO ₃	0.153	82.8
FCHNO _{3Ac}	0.115	110
FCHNO _{3A172}	0.190	66.5
FCHNO _{3TMI}	0.148	85.5

Tabla 3. Longitud crítica y esfuerzo cortante interfacial de la FC sometida a diferentes tratamientos químicos

Se observa que la FCHNO_{3Ac} presenta los valores más pequeños de Lc, seguida de FCHNO_{3TMI} y FCHNO₃ indicando que existe una buena adhesión fibra/matriz en estos compuestos. La FC_{Mec} recibió un tratamiento con metiletilcetona, la cuál eliminó el sizing que trae comercialmente la FC, dando como resultado una menor interacción superficial de la fibra con la matriz epóxica. Se observa que FCHNO₃ muestra un incremento de la adhesión interfacial del 54% con respecto a la FC_{Mec}, debido a la presencia de los grupos hidroxílicos, carbonilos, hidroxifenólicos y quinonas, [5] que dan como resultado un incremento de la acidez superficial y un aumento en la rugosidad superficial de la fibra, promoviendo la adhesión química y la mecánica. Para separar los componentes mecánicos y químicos que intervienen en la adhesión, la FCHNO₃ fue tratada con un agente del tipo silano A-172, que no es capaz de reaccionar covalentemente con la resina epóxica y que desactivará la superficie de la fibra. Sin embargo se observó un aumento del 24.29% de la adhesión interfacial con respecto a la FC_{Mec}, siendo asociado al hecho de que parte de los grupos oxidantes son enmascarados y se incrementa la basicidad de la fibra, lo que posteriormente promoverá una interacción ácido/base de la fibra con la resina. También se

sometió a la FCHNO_3 a un proceso de acetilación FCHNO_3Ac con el fin de neutralizar los grupos oxidantes presentes en la fibra, sin embargo con este procedimiento solamente se inactivaron los grupos hidroxilos y quedaron libres la otra parte de los grupos oxidantes, dando como resultado una superficie con componentes tanto ácidos como básicos que al entrar en contacto con la resina epóxica crean una mejor interacción ácido/base y permiten que la resina epóxica se difunda mejor, lo cuál da un incremento del 105% de la adhesión interfacial comparada con la FC_{Mec} .

La selección del isocianato TMI fue con el fin de tener un componente que es capaz de reaccionar covalentemente con la resina epóxica y que posteriormente pueda mejorar la resistencia del material al agua, se observó que presenta un incremento del 59.8% con respecto a FC_{Mec} y que es ligeramente mayor que FCHNO_3 .

CONCLUSIONES

Se observó que el tratamiento con el ácido nítrico aumenta la cantidad de grupos oxidantes de la superficie, lo cuál se vio reflejado en el incremento de la adhesión interfacial de la fibra con la matriz epóxica, este aumento se debió en un mayor porcentaje a la adhesión mecánica y en menor grado a la química producto la reacción de los grupos COOH de la fibra con la resina epóxica. En el caso de la fibra acetilada, esta presentó una mayor adhesión con respecto a FCHNO_3 debido probablemente a un aumento en las interacciones ácido/base entre la fibra de carbón y la resina epóxica; el aumento de adhesión de FCHNO_3TMI se debió a la capacidad de reacción entre los grupos funcionales del isocianato y los grupos funcionales de la resina epóxica [7] y a un ligero aumento en las interacciones ácido/base.

AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Pascual Bartolo y al Ing. Wilian Cauich Ruiz del Depto. de Física CINVESTAV IPN unidad Mérida, por las pruebas de XPS realizadas a las fibras de carbón.

REFERENCIAS

1. Horie K. Murai H. Mita I. Applied Science Publisher Ltd. 1976. England. 253-264.
2. Bahl O.P. Mathur R.B. Dhami T.L. Polymer Eng. and Sci. 1984, 24, 455.
3. J.I. Cauich Cupul, Tesis de Maestría, Centro de Investigación Científica de Yucatán, 2003.
4. A. Valadez-González. Composites. Part B: Engineering. 1999, 30, 321.
5. McKee D.W. Mimeault V.J. "Surface Properties of Carbon Fibers. General Electric Research and Development Center". Schenectady, New York. 190-226.
6. Gulyás J. Rosenberger S. Foldes E. Polymer Composites. 2000, 21, 387
7. Silverstein, R; Webster F. "Spectrometric Identification of Organic Compounds". Sixth edition. Ed. Jhon Wiley & Sons, Inc. Págs. 81-111.